



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 198 57 314 A 1**

⑯ Int. Cl. 7:
B 01 J 29/89

C 07 C 2/12
C 07 C 7/04
C 07 C 45/46
C 07 C 2/66
C 07 C 37/16
C 07 C 209/68
C 07 C 213/08
C 07 C 211/50
C 07 C 211/52
C 07 C 215/76

⑯ Aktenzeichen: 198 57 314.6
⑯ Anmeldetag: 11. 12. 1998
⑯ Offenlegungstag: 3. 2. 2000

⑯ Unionspriorität:

3595/97 12. 12. 1997 IN
3590/97 12. 12. 1997 IN
3594/97 12. 12. 1997 IN

⑯ Anmelder:

Secretary, Department of Science and Technology (DST), Government of India of Technology Bhavan, New Delhi, IN

⑯ Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 81679 München

⑯ Erfinder:

Vadav, Ganapati Dadasaheb, Matunga, Mumbai, IN; Krishnan, Muniyammal Sellamutiupillai, Villupuram-Dt., Tamil Nadu, IN; Doshi, Nirav Shashikant, Ghatkopar, Mumbai, IN; Pujari, Ajit Atmaram, Goregaon, Mumbai, IN; Rahuman, Mohamed Sheik Mohamed Mujeebur, Kanyakumari District, Tamil Nadu, IN

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Stark saurer mensoporöser synergistischer Festkörper-Katalysator und Verwendung desselben

⑯ Ein umweltfreundlicher, synergistischer, heterogener, fester Katalysator zur Verwendung bei Reaktionen wie Alkylierung, Acylierung, Oligomerisation, Isomerisation, Hydrierung, Dehydrierung, Veretherung, Veresterung, Hydrokracken und Nitrierung von organischen Verbindungen, der folgendes enthält:

eine synergistische Kombination von sulfatiertem Metall-oxid und mesoporösen Zeolith-Typen, die folgendes enthält:

Si 50-60 Gew.-%, Zr 40-50 Gew.-%, S 5-10 Gew.-%; und mit einer Oberfläche im Bereich von 200-500 m²/g; einem Porenvolumen im Bereich von 0,1-0,3 m³/g; einem Poredurchmesser im Bereich von 25-35 Å; und einem XRD-Peak bei 20 von 0-3.

Die Erfindung umfaßt auch das Verfahren zur Herstellung der obigen Katalysatoren und ihre Verwendung, insbesondere zur Herstellung von Oligomeren aus α -Olefinen, bei Friedel-Crafts-Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen.

DE 198 57 314 A 1

198 57 314 A 1

DE 198 57 314 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen neuen, umweltfreundlichen, heterogenen, festen Katalysator zur Verwendung bei Reaktionen wie Alkylierung, Acylierung, Oligomerisation, Isomerisation, Hydrierung, Dehydrierung, Veretherung, Verestierung, Hydrokracken und Nitrierung von organischen Verbindungen für die im mesoporösen Bereich erwartete Formselektivität und sein Herstellungsverfahren. Der erfundungsgemäße Katalysator fällt in den Bereich des sulfatierten Zirconiumdioxids und der mesoporösen Molekularsiebe.

STAND DER TECHNIK

10

Zeolithe sind die wichtige Familie der festen Säurekatalysatoren mit einem dreidimensionalen, kristallinen Alumosilicat-Netzwerk mit Kanälen und Hohlräumen von molekularer Dimension. Durch die Bauart dieser Molekularsiebe werden Materialien mit sehr großer Oberfläche und großem Porenvolumen produziert, die große Mengen von organischen Molekülen zu adsorbieren vermögen. Als Reaktion auf die steigenden Ansprüche sowohl in der industriellen Forschung als auch in der Grundlagenforschung bestand allerdings ein immer größer werdendes Interesse an der Ausweitung der Porengröße der Zeolith-artigen Materialien vom Mikroporenbereich zum Mesoporenbereich. Die mesoporösen Zeolithartigen Materialien besitzen von Natur aus eine schlechte Stabilität und schwache Acidität.

15 1992 entdeckten Forscher der Mobil Corporation die M41S-Familie der mesoporösen Silicat/Alumosilicat-Molekularsiebe mit einer außergewöhnlich großen, einheitlichen Porenstruktur (Kresge, C. T.; et al. *Nature* 1992, 359., 710–712, Beck, J. S.; et al. *Vartuli, J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834–10843). Dies führte weltweit zu einer Wiederbelebung dieses Gebietes.

20 Das verwendete Templat-Mittel ist nicht mehr ein einziges solvatisiertes organisches Molekül oder Metallion, sondern statt dessen eine selbstassoziierte molekulare Anordnung oberflächenaktiver Stoffe. Das durch das obige Verfahren synthetisierte mesoporöse Material besitzt hochreguläre Anordnungen von gleichgroßen Kanälen, deren Durchmesser in Abhängigkeit der verwendete Template, der Zugabe von organischen Hilfsverbindungen und der Reaktionsparameter im Bereich von 15–100 Å liegt.

25 Einen Überblick über die Synthese mesoporöser Materialien lieferten Tanay, P. T. und Pinnavaia, T. J. (*Science*, 267, 865–867). Zur Herstellung mesoporöser Materialien existieren vier allgemeine Methoden, und jede kann zu deren Synthese im Labor angewandt werden.

30 Die ersten drei Möglichkeiten beruhen auf ionischen Mechanismen, während die vierte Möglichkeit neutrale Template einsetzt, um hexagonale, mesoporöse Molekularsiebe (HMS) herzustellen. Die letzte (vierte) Möglichkeit beruht auf der Selbstassoziation zwischen neutralen, primären Amin-Micellen (S^0) und neutralen, anorganischen Vorläufern (I^0). Im Vergleich zu den durch die Möglichkeiten I bis III hergestellten Materialien produziert dieses neutrale S^0I^0 Mesostrukturen mit größerer Wanddicke und den ergänzenden strukturellen Mesoporositäten. Die dickeren Porenwände verbessern die thermische und hydrothermische Stabilität des mesoporösen Gerüstes. Zudem läßt sich über den S^0I^0 -Weg das Templat leicht durch einfache Lösungsmittextraktion gewinnen.

35 Aus der obigen Literatur kann der Schluß gezogen werden, daß die Herstellung von mesoporösem Material unter Anwendung der Neutraltemplatmethode eine bessere Möglichkeit zum Erhalt der mesoporösen Materialien bereitstellt. Allerdings besitzen auch sie im Vergleich zu den anderen festen Säurekatalysatoren den Nachteil einer sehr geringen Acidität, insbesondere bei einer Reaktion, die eine hohe Acidität erfordert. Mit der Möglichkeit zur Erzeugung aktiver Stellen im Inneren der Kanäle und Hohlräume der Zeolith und Zeolith-Typen kann ein sehr einzigartiger Typ eines formselektiven Katalysator hergestellt werden, und er kann als Mikroreaktor betrachtet werden. Darum ist jede Modifikation, die die Oberflächen-Acidität in Verbindung mit der Molekularsieb-Eigenschaft dieser Katalysatoren fördern kann, sehr erwünscht.

40 45 Andererseits zeigten Katalysatoren auf der Basis von Zirconiumdioxid und anderen Metalloxiden eine sehr hohe Acidität und Aktivität, wenn sie mit geringen Mengen Sulfat behandelt wurden. Hino und Arata (Hino, M.; Arata, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 851–852) berichteten, daß sulfatiertes Zirconiumdioxid eine Säure ist, die 10³-mal stärker ist als 100%ige Schwefelsäure, und mit der Hammett-Gleichung für die Acidität von $-H_0 = 16$ wird sie als die stärkste Halogenidfreie feste Supersäure angesehen, die jemals beschrieben worden ist. Die starke Acidität macht sie als Katalysator für viele organische Reaktionen attraktiv, wie Alkylierung, Acylierung, Isomerisation, Veretherung, Verestierung, Hydrierung, Dehydrierung, Oligomerisation, Hydrokracken etc.. Allerdings haben diese supersauren Materialien aufgrund ihrer geringen Oberfläche und ihrer nicht-formselektiven Natur bisher noch nicht viele Anwendungen gefunden. Die Entwicklung eines Verfahrens für einen supersauren, modifizierten Metalloxid-Katalysator mit hoher Oberfläche in Verbindung mit Molekularsieb-Eigenschaft ist für Forscher ein herausforderndes Gebiet. Dieser wird Anwendungen finden beim Kracken von Schweröl und bei Pharmazeutika mit voluminösen Strukturen.

50 55 Unterschiedliche Wege zur Einführung von (a) stark sauren Zentren in die Zeolith-artigen Materialien und (b) Formselektivität in sulfatierte aktivierte Metalloxid-Katalysatoren haben dazu geführt, daß durch Einführung der Formselektivität in die Oxidmaterialien die Oberfläche beträchtlich zunimmt. Die gewünschte Aktivität und Selektivität konnte allerdings in keinem Fall erzielt werden. Auch die Bereitstellung des Katalysators mit der gewünschten Aktivität durch Aufbringen der Supersäuren auf die Zeolith-Typen war nicht möglich.

AUFGABEN DER ERFINDUNG

60 Eine grundlegende Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines umweltfreundlichen, heterogenen, festen Katalysators mit hoher Oberfläche bzw. hoher spezifischer Oberfläche, hoher Acidität und Mesoporosität zur Verwendung bei katalysierten, organischen Reaktionen mit hoher Selektivität/Spezifität wie Alkylierung, Acylierung, Oligomerisation, Isomerisation, Hydrierung, Dehydrierung, Veretherung, Verestierung, Hydrokracken und Nitrierung von organischen Verbindungen.

DE 198 57 314 A 1

Eine weitere Aufgabe der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung des zuvor genannten, umweltfreundlichen, heterogenen, festen Katalysators mit hoher Oberfläche, hoher Acidität und Mesoporosität zur Verwendung bei katalysierten organischen Reaktionen mit hoher Selektivität/Spezifität.

Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung betrifft die Bereitstellung eines synergistischen, heterogenen, festen Katalysators, der die Vorteile von Supersäuren, wie sulfatiertes Metalloxid und mesoporöse Zeolithtypen, in sich vereinigt, um die gewünschte katalytische Aktivität und Selektivität zu erzielen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Oligomerisation von α -Olefinen mit Kohlenstoff-Anzahlen von C₆-C₁₆, um ein Oligomer mit zwei Monomer-Einheiten oder Molekül als Hauptprodukt zu erhalten, so daß das Problem der Abtrennung durch Destillation von den höheren Oligomeren beseitigt werden kann.

5

10

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von reinen Dimeren durch Verwendung reiner Monomere.

Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Durchführung von Friedel-Crafts-Reaktionen mit stark korrosiven Säurekatalysatoren, die die Nachteile vermeiden, die mit den derzeit bekannten, bei den derartigen hier bereits besprochenen Reaktionen eingesetzten Katalysatoren verbunden sind.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Durchführung von Friedel-Crafts-Reaktionen unter Verwendung von stark korrosiven Säurekatalysatoren, die frei sind von den mit der bisherigen Technik einhergehenden Problemen, die ein Katalysator mit sich bringt.

15

Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung betrifft ein Verfahren für die Friedel-Crafts-Reaktion, das im Vergleich zu den bekannten Friedel-Crafts-Reaktionsverfahren eine bessere Ausbeute liefert.

Somit wird gemäß einem Aspekt der Erfindung ein stark saurer, mesoporöser, synergistischer, fester Katalysator bereitgestellt, der folgendes enthält:

20

eine synergistische Kombination von sulfatiertem Metalloxid und mesoporösen Zeolith-Typen, die folgendes enthält:

Si 50-0 Gew.-%, Zr 40-50 Gew.-%, S 5-10 Gew.-%

mit

25

einer Oberfläche bzw. spezifischen Oberfläche im Bereich von 200-500 m²/g;

einem Porenvolumen im Bereich von 0,1-0,3 m³/g;

einem Porendurchmesser im Bereich von 25-35 Å; und einem XRD-Peak bei 20 von 0-3.

Es wird festgestellt, daß der oben offenbarte, erfindungsgemäße, stark saure, mesoporöse, synergistische, feste Katalysator die erwünschten Eigenschaften besitzt, um katalysierte, organische Reaktionen mit hoher Selektivität/Spezifität durchzuführen.

30

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung eines stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators "UDCaT-1" (University Department of Chemical Technology, University of Mumbai) bereitgestellt, indem eine In-situ-Ablagerung eines Metallhydroxids in einem mesoporösen Molekularsieb (HMS) gebildet und anschließend seine Acidität durch Sulfatisierungsmittel gesteigert wird.

35

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines stark sauren, mesoporösen, synergistischen, festen Katalysators bereitgestellt, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (i) Ablagern von wasserlöslichen Salzen von Metallen in einer Menge von 0,1-5,0 Gewichtsteilen in einem mesoporösen Molekularsieb (HMS) mit hexagonaler, mesoporöser Struktur und einer Porengröße von >13 Å (1-10 Gewichtsteile);
- (ii) Überleiten von Ammoniakgas über das HMS, auf dem das Metallsalz abgelagert ist, und dadurch Umwandeln der Metallsalzablagerungen in dem HMS zu Metallhydroxid-Abiagerungen in dem HMS und anschließendes Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknen;
- (iii) Sulfatieren der Metallhydroxid-Abiagerungen in dem HMS mit Sulfatisierungsmitteln; und
- (iv) Kalzinieren des sulfatierten HMS, auf dem das Metall abgelagert ist, zwischen 400-750°C, um dadurch den genannten Katalysator zu erhalten.

40

45

Bei dem oben offenbarten, erfindungsgemäßen Verfahren werden die wasserlöslichen Salze von Metallen beispielsweise aus der Gruppe von Zirconium, Titan, Eisen, Aluminium, Zinn, Silicium, Wismut ausgewählt.

50

Die zur Verwendung bei dem obigen erfindungsgemäßen Verfahren geeigneten Sulfatisierungsmittel umfassen Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid und Schwefelwasserstoff.

Das bevorzugte mesoporöse Molekularsieb (HMS) ist das aus Siliciumalkoxid mit einem primären Amin als Templat hergestellte, wobei das primäre Amin 8 bis 16 Kohlenstoff-Atome aufweist.

55

Das mesoporöse Molekularsieb (HMS) ist das aus Siliciumalkoxid mit einem primären Amin als Templat hergestellte. Das zur Ablagerung auf HMS bevorzugte Metallsalz ist Zirconiumoxychlorid.

Das HMS, das das Metallhydroxid trägt, wird sulfatiert, indem das bevorzugte Sulfatisierungsmittel, verdünnte Schwefelsäure, 15 ml/g (0,1 bis 5,0 N), über das auf einem Filtermedium plazierte, getrocknete, feste ammonisierte Material geleitet wird.

Das HMS, das das Metallhydroxid trägt, kann auch durch ein anderes Sulfatisierungsmittel, wäbriges Ammoniumsulfat, sulfatiert werden.

60

Vorzugsweise wird das HMS, das das Metallhydroxid trägt, zwischen 500-700°C kalziniert.

Insbesondere wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das HMS (1 Gewichtsteil) in einem Reaktor vorgelegt, und die Lösung des Metallsalzes (0,1-5 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,5-1 Gewichtsteile) wird tropfenweise unter kräftigem Mischen durch das Verfahren der einsetzenden Nässe zugegeben. Das metallsalzhaltige HMS wird getrocknet.

65

Es können die durch jede Möglichkeit hergestellten Materialien mit mesoporöser Struktur, die eine Porengröße von >13 Å aufweisen, wie MCM-41, eingesetzt werden.

Jedes (alle) wasserlösliche(n) Metallsalz(e), ausgewählt aus der Gruppe Zirconium, Titan, Eisen, Aluminium, Zinn.

DE 198 57 314 A 1

Silicium, Wismut, können eingesetzt werden.

Das getrocknete metallsalzhaltige HMS wird in einem senkrechten Dampfphasenreaktor vorgelegt, und Ammoniakgas wird 1–3 h hindurchgeleitet. Es wird bei 80–150°C 1–3 h getrocknet, um das HMS, auf dem das Metallhydroxid abgelagert ist, zu erhalten.

5 Die Sulfatierung des HMS, auf dem das Metallhydroxid abgelagert ist, (das feste Material) wird je nach Eignung durch Behandeln mit Sulfatisierungsmitteln wie Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid und Schwefelwasserstoff entweder in Lösung oder in der Gasphase, vorzugsweise mit Schwefelsäure und Ammoniumsulfat, durchgeführt.

10 Anschließend wird das sulfatierte HMS, auf dem das Metall abgelagert ist, bei einer Temperatur zwischen 100°C und 150°C getrocknet und bei einer Temperatur zwischen 400°C und 750°C, vorzugsweise zwischen 500°C und 650°C, kalziniert.

15 Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das HMS durch die folgende Verfahrensweise hergestellt. Ein primäres, als Templat (1 Teil) verwendetes Amin (C₈–C₁₆) wird in einem Lösungsmittel wie einem wässrigen Alkohol (C₁–C₃)-Gemisch (1 : 1 : 5) aufgelöst. Ein Siliciumalkoxid wie Tetraethylorthosilicat wurde unter kräftigem Rühren zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei einer Temperatur von bis zu 100°C 5–30 h zur Alterung stehen gelassen. Der Niederschlag wird abgetrennt und getrocknet und bei einer Temperatur zwischen 400°C und 800°C, vorzugsweise zwischen 500°C und 700°C, kalziniert, um das HMS zu bilden.

20 Bei einer anderen Ausführungsform dieses HMS-Herstellungsverfahrens wird das Templat statt zu kalzinieren folgendermaßen extrahiert.

25 Der Niederschlag (1 Teil), wie durch das im obigen Abschnitt geschilderte Verfahren hergestellt, wird getrocknet und mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise irgendeinem Alkohol (C₁–C₃), 8–15 Teile, unter Rückfluß extrahiert, um das HMS zu erhalten. Es wird bei 80–150°C getrocknet. Das aus dem Extrakt gewonnene Templat wird zur Wiederverwendung aufbewahrt.

30 Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung von Schwefelsäure als Sulfatisierungsmittel bevorzugt. In diesem Fall werden 8–20 ml verdünnte Schwefelsäure (1–2 N) mit jeweils 1 g des festen Materials gerührt, und der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt, bei 100–150°C getrocknet und bei 400–750°C, vorzugsweise bei 500–650°C, kalziniert.

35 Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird folgendes bereitgestellt:

Ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren aus α -Olefinen, das folgendes umfaßt:

40 Zusammenbringen von α -Olefin-Ausgangsmaterial, RCH=CH₂, worin R für einen Alkylrest mit 6–12 Kohlenstoffatomen steht, mit einem sulfatierten Metalloxid-Molekularsieb-Katalysator, wie hier zuvor beschrieben; Zugeben von 1 bis 10 Gew.-% α -Olefin unter Rühren;

45 Erhöhen der Temperatur auf 120 bis 220°C, wie für den (die) Kohlenwasserstoff(e) im Ausgangsmaterial angemessen, und Halten der Reaktion bei dieser Temperatur unter Rühren für einen Zeitraum zwischen 2 bis 10 h unter Druck; Abkühlen der Reaktante auf Raumtemperatur und Abtrennen des festen Katalysators von den flüssigen Reaktionsprodukten und anschließendes Trennen des nicht umgesetzten Monomeren und des Oligomeren.

50 Gemäß noch einem weiteren Aspekt der Erfindung wird folgendes bereitgestellt.

Ein Verfahren für Friedel-Crafts-Reaktionen, das folgendes umfaßt:

40 i. Zusammenbringen von aromatischen Verbindungen mit Acylierungs-/Alkylierungsmitteln in Gegenwart eines stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators, wie hier zuvor beschrieben.
ii. Halten der Reaktion unter Rühren bei der Reaktionstemperatur von 50–100°C für 30 min. bis 6 h; und
iii. Gewinnen des Reaktionsproduktes durch herkömmliche Methoden.

45

Beispiele

Die Erfindung wird nun im Folgenden anhand der nachstehend aufgeführten Beispiele ausführlicher beschrieben, die nur zur Erläuterung einiger der bevorzugten Ausführungsformen bereitgestellt sind und nicht als Einschränkung des Umfangs der Erfindung gedacht sind.

I. HERSTELLUNG DES STARK SAUREN, MESOPORÖSEN, FESTEN KATALYSATORS

Beispiel 1

55

Das hexagonale, mesoporöse Silicat (HMS) wurde durch die folgende Verfahrensweise hergestellt. 5 g Dodecylamin wurden in 41,8 g Ethanol und 29,6 g destilliertem Wasser aufgelöst. 20,8 g Tetraethylorthosilicat wurden unter kräftigem Rühren hinzugefügt. Die Zugabe von Ethanol verbesserte die Löslichkeit des Templates. Das Reaktionsgemisch wurde bei 30°C 18 h gealtert. Die klare Flüssigkeit über dem weiß gefärbten Niederschlag wurde abdekantiert, und das ausgefällte HMS wurde auf einer Glasplatte getrocknet. Das Templat wurde entweder durch Kalzinieren des resultierenden Materials bei 550°C an Luft für 3 h oder durch zweimaliges Erhitzen des getrockneten HMS-Materials unter Rückfluß in 150 ml Ethanol für 1 h und zweistündiges Trocknen bei 80°C in einem Ofen entfernt.

60 2,5 g Zirconiumoxochlorid, aufgelöst in 10 ml destilliertem Wasser, wurden unter kräftigem Mischen tropfenweise zu 5 g des kalzinierten HMS gegeben. Besondere Vorsorge wurde während des Zugabeprozesses der wässrigen Lösung von Zirconiumoxochlorid zu dem kalzinierten HMS getroffen. Nach einer sehr geringen Zugabe der Lösung wurde der Feststoff teilweise über einem siedenden Wasserbad getrocknet. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Feststoff schließlich in einem Ofen 1 h bei 120°C getrocknet. Das getrocknete Material wurde in einen Reaktor gegeben, und Ammoniakgas wurde 3 h hindurchgeleitet. Die ammonisierte Probe wurde zur Entfernung der Chloridionen mit destilliertem

DE 198 57 314 A 1

Wasser gewaschen und im Ofen bei 120°C 2 h getrocknet. Die Sulfatierung erfolgte, indem 1 N Schwefelsäure (15 ml/g) durch das Filterpapier, das das getrocknete ammonisierte feste Material enthielt, hindurchgeleitet wurde. Es wurde in einem Ofen bei 120°C 1 h getrocknet und bei 550°C 3 h calciniert, um den aktiven Katalysator UDCaT-1(i) zu ergeben.

Es wurde festgestellt, daß der durch das Verfahren von Beispiel 1 hergestellte Katalysator bei der Friedel-Crafts-Reaktion und bei der Oligomerisation von α -Olefinen geeignet ist.

5

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde bis zur Stufe der Herstellung von Zirconiumhydroxid *in situ* in HMS wiederholt. Anschließend erfolgte in dem Sulfatierungsschritt die Sulfatierung des getrockneten ammonisierten festen Materials durch Verwendung von 2,5 g Ammoniumsulfat in 6 ml destilliertem Wasser anstelle von Schwefelsäure. In diesem Fall wurde die Sulfatierung durch Anfeuchten des getrockneten, ammonisierten festen Materials in der Ammoniumsulfat-Lösung durch die Methode der einsetzenden Nässe durchgeführt. Das sulfatierte Material wurde anschließend bei 120°C 1 h in einem Ofen getrocknet und bei 550°C 3 h calciniert. Dies ergab den aktiven Katalysator UDCaT-1(ii).

10

15

Charakterisierung des durch das Verfahren der vorliegenden Untersuchung hergestellten Katalysators

Die Eigenschaften des Katalysators UDCaT-1(i und ii) wurden überprüft, indem seine Oberfläche, sein Porenvolumen, sein Poredurchmesser, die Röntgenbeugung, FT-IR und die Elementaranalyse durch Standardverfahren bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind nachstehend in TABELLE 1A-1D aufgeführt.

20

TABELLE 1A

Stickstoff-Adsorptionsdaten: (1) spezifische Oberfläche

Katalysator	Oberfläche, Einzelpunkt m^2/g	Oberfläche, Langmuir m^2/g	Oberfläche, Summe, BJH-Adsorption, m^2/g	Oberfläche, Summe, BJH-Desorption, m^2/g
HMS	858,56	865,56	1170,10	1182,71
UDCaT-1(i)	403,26	411,14	358,99	316,86
UDCaT-1(ii)	265,82	275,70	272,37	250,42
$\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$	100,45	105,41	114,75	135,43

25

30

35

40

* ASAP 2010 V3.00, Analyseadsorptiv: N_2 , Analysebad: 77,30 K,

Niederdruckdosis: 5 cm^3/g STP, Gleichgewichtsintervall: 20 sec.,

Probengewicht: 0,2 g

45

50

55

60

65

DE 198 57 314 A 1

TABELLE 1B

(2) Porenvolumen

Katalysator	Gesamtporen- volumen, Einzelpunkt, m ³ /g	Porenvolumen, Summe, BJH-Adsorption, m ³ /g	Porenvolumen, Summe, BJH-Desorption m ³ /g
HMS	0,7885	0,6848	0,6907
UDCaT-1(i)	0,2919	0,2174	0,1991
UDCaT-1(ii)	0,2122	0,1755	0,1702
SO ₄ ⁻² -ZrO ₂	0,1079	0,1088	0,1334

* ASAP 2010 V3.00, Analyseadsorptiv: N₂, Analysebad: 77,30 K,
 Niederdruckdosis: 5 cm²/g STP, Gleichgewichtsintervall 20 sec.,
 Probengewicht: 0,2 g

TABELLE-1C

(3) Poredurchmesser (Å)

Katalysator	mittlerer Poredurch- messer (4V/A nach Langmuir)	Mittlerer Poredurch- messer (4V/A) Å, BJH-Adsorption	mittlerer Poredurch- messer (4V/A) Å, BJH-Desorption
HMS	36,44	23,41	23,36
UDCaT-1(i)	28,40	24,23	25,13
UDCaT-1(ii)	30,79	25,78	27,18
SO ₄ ⁻² -ZrO ₂	40,93	37,92	39,40

* ASAP 2010 V3.00, Analyseadsorptiv: N₂, Analysebad: 77,30 K,
 Niederdruckdosis: 5 cm²/g STP, Gleichgewichtsintervall 20 sec.,
 Probengewicht: 0,2 g

50

55

60

65

DE 198 57 314 A 1

TABELLE-1D

Elementaranalyse[†]: UDCaT-1(ii)

Element und Linie	Gewichtsprozent	Atomprozent*	Genauigkeit 2σ	K-Verhältnis**	Iteration
Si KA	51,41	72,83	1,93	0,5840	
S KA	7,43	9,22	0,96	0,0684	
Zr LA	41,16	17,95	3,64	0,3475	2

Anmerkung: Beschleunigungsspannung: 10,0 Kev, Einfallswinkel 90°,

Röntgenstrahl-Austrittswinkel 62°.

[†]: (standardlose EDS-Analyse, ZAF-Korrekturen über Magic V),

^{*}: Atomprozent normiert auf 100, ^{**}: K-Verhältnis = K-Verhältnis \times R

(worin R = Referenz(Standard)/Referenz(Probe), Normierungsfaktor: 0,925).

Zusammenfassung:

Die Merkmale des UDCaT-1-Katalysators sind folgende:

Oberfläche: 200–500 m²/g

Porenvolumen: 0,1–0,3 m³/g

Porendurchmesser: 25–35 Å

XRD(2θ) 0–3°

Elementaranalyse:

Element Gewichtsprozent

Si 50–60

S 5–10

Zr 40–50

Die katalytische Aktivität

II. Die katalytische Aktivität des erfindungsgemäß hergestellten Katalysators UDCaT-1(i) wurde getestet, indem er bei dem in den folgenden Beispielen besprochenen Oligomerisationsverfahren von α-Olefinen eingesetzt wird.

Beispiel 3

Verfahren zur Dimerisierung von 1-Decen

Materialien:

1-Decen wurde von der Firma Albemarle Corp., USA, bezogen. Der Katalysator UDCaT-1, hergestellt von Yadav und Krishnan, wird in unserer mitanhängigen indischen Patentanmeldung, Anmeldungsnummer, beschrieben.

Apparatur:

Parr-Autoklav

Sämtliche Experimente wurden in einem 100-ml-Parr-Autoklaven aus Edelstahl durchgeführt. Ein geneigter Vierblatt-Turbinenmischer wurde zum Rühren verwendet.

Verfahren:

36 g 1-Decen, 2,5 g UDCaT-1-Katalysator wurden in dem Autoklaven vorgelegt, und die Temperatur wurde auf die gewünschten 190°C erhöht. Die Röhrgeschwindigkeit wurde unter autogenem Druck 4 h bei 800 U/min gehalten.

Der Autoklav wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde der Katalysator unter Verwendung eines Büchner-Trichters durch Filtrieren abgetrennt. Der Katalysator wurde mit Aceton gewaschen und bei 650°C 3 h calciniert und zur Wiederverwendung aufbewahrt.

Das Filtrat zeigte bei der G.L.C. wie sie in Liste 1 ausführlich beschrieben ist, nur zwei Peaks, die des Monomeren und des Dimeren.

Das Monomer wurde durch Destillation bei 130°C unter Vakuum (200 mmHg) destilliert und wog 18 g. Dieses wurde zur Wiederverwendung aufbewahrt. Die zweite, bei 160°C unter Vakuum (200 mmHg) destillierte Fraktion war das Dimer und wog 18 g. Im Destillationsgefäß verblieben keine Polymere.

Analyse der Dimer-Fraktion

Das Dimer wurde durch GC analysiert, und sein Molekulargewicht wurde durch GC-MS bestätigt. Beide Analysen

DE 198 57 314 A 1

zeigen, daß die Dimer-Fraktion 100% reines Dimer ist.

Liste 1

5

GLC-Angaben

Die Analyse der Probe erfolgte unter Verwendung eines Gaschromatographen (Perkin-Elmer 8500) mit einem Flammen-Ionisationsdetektor. Die Produkte wurden auf 1-Decen, Dimer und Trimer analysiert.

10 Säule: Edelstahl
stationäre Phase: 10% OV 17 auf Chromosorb WIP als Träger
Dimensionen: 2 m 1 x 0,003 m d

Bedingungen:

15 Trägergas: Stickstoff
Trägergas-Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml/min
Injektor: 300°C
Detektor: 300°C
Ofentemperaturbedingungen:
20 Temperatur 1: 150°C/1 min
Temperaturanstieg 1: 30°C/min
Temperatur 2: 300°C/10 min

25

Beispiel 4

Hydrierung:

Die in Beispiel 3 erhaltene Dimer-Fraktion wurde über einem Nickel-Katalysator bei 150°C hydriert, um ein hydriertes Schmiermittel-Produkt zu ergeben. Es wurde festgestellt, daß die Viskosität des hydrierten 1-Decen-Dimeren wie in Tabelle 2 gezeigt, akzeptabel war/vergleichbar war zu anderen handelsüblichen Produkten.

Tabelle 2

Viskosität der hydrierten 1-Decen-Dimere

35 Temperatur	Produkt (Dimer) ⁺	handelsübliches Produkt [*]
40 100 °C	2,22	1,80
40 40 °C	6,0	5,54
45 -18 °C	60	62

* (DURASYN 162, Albemarle Corp., USA)

+ Verfahren wendete ASTM D KV 445 an.

Fließpunkt und Viskositätsindex wurden gemessen (ASTM D 2270, 1298). Es wurde gefunden, daß sie -60°C bzw. 99 im Vergleich zu -65°C bzw. 97 für das authentische Dimer (DURASYN 162, Albemarle Corp., USA) betrugen.

50

Beispiele 5-9

55 In diesen Beispielen wurde die Verfahrensweise von Beispiel 3 wiederholt, wobei der UDCaT-1-Katalysator durch andere feste Säurekatalysatoren, wie in Tabelle 5 gezeigt, ersetzt wurde. Die durch GC über 10% OV 17 auf Chromosorb WHB gefundene Produktverteilung der unterschiedlichen Oligomere ist in Tabelle 3 angegeben, zum Vergleich sind die Ergebnisse von Beispiel 3 ebenfalls mitangegeben.

60

65

DE 198 57 314 A 1

Tabelle 3

Beispiel Nr.	verwendeter Katalysator	% Oligomeren- Ausbeute	% Oligomere im Produkt		
			Dime r	Trimer	Tetra mer
3.	UDCaT-1	50	100	--	--
5.	HMS	0	0	0	0
6.	$S\text{-ZrO}_2$	23	95	5	--
7.	Ton auf Al-Träger	16	90	10	--
8.	DTP	8	100	--	--
9.	Montmorillonit- Ton K10	73	88	12	--

DTP: Dodecawolframphosphorsäure

Die in den Beispielen 3 und 5 verwendeten Katalysatoren wurden hergestellt, wie in unserer mitanhängigen indischen Patentanmeldung mit dem Titel beschrieben, und der Katalysator der Beispiele 6 und 7 wurde durch ein herkömmliches Verfahren hergestellt, wohingegen DTP und K10 von einer namhaften Firma bezogen wurden.

Wie aus Tabelle 3 entnommen werden kann, ist HMS unter diesen Bedingungen überhaupt nicht aktiv, und sämtliche anderen verwendeten Katalysatoren ergeben das Oligomeren-Gemisch. In Gegenwart des Montmorillonit-Katalysators K10 beträgt die Selektivität für die Dimer-Bildung 88 bzw. bis zu 88. Der UDCaT-1-Katalysator allein ergibt für die Dimer-Bildung eine Selektivität von 100% und macht es dadurch einfach, das nicht umgesetzte Monomer (50%) (dem Kreislauf) zurückzuführen.

Beispiele 10 und 11

In diesen Beispielen wurden andere Olefine wie 1-Octen und 1-Dodecen ebenfalls durch die in Beispiel 3 angegebene Verfahrensweise oligomerisiert, und die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

Oligomerisation von 1-Octen und 1-Dodecen unter Verwendung des Katalysators UDCaT-1

Beispiel Nr.	α -Olefin	Ausbeute %	% gebildete Oligomere		
			Dimer	Trimer	Tetramer
10.	1-Octen	50	100	--	--
11.	1-Dodecen	45	100	--	--

Beispiel 12

In diesem Beispiel wurde ein Gemisch aus zwei reinen Monomeren, aus den Olefinen 1-Octen und 1-Decen (50 : 50 Gew.-%), durch das in Beispiel 3 angegebene Verfahren oligomerisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

DE 198 57 314 A 1

Tabelle 5

Oligomerisation des Gemisches aus 1-Octen und 1-Decen unter Verwendung des Katalysators UDCaT-1

Beispiel Nr.	α -Olefin	% Umwandlung von C ₈	% Umwandlung von C ₁₀	% gebildete Oligomere	
				Dimer (C ₈)	Dimer (C ₁₀)
12	1-Octen + 1-Decen 1:1 mol	50	45	100	100

Es wurde festgestellt, daß kein Trimer von 1-Octen oder 1-Decen gebildet wurde. Das Fehlen von Octadecen(C₁₈) im Reaktionsprodukt bewies, daß keine Reaktion zwischen 1-Octen und 1-Decen eingetreten war.

Diese Beispiele zeigen, daß das erfundungsgemäße Oligomerisationsverfahren die Oligomerisation in die Richtung des Dimer-Stadiums steuert.

Außerdem konnte das Monomer abdestilliert und wiederverwendet werden. Bei einem kontinuierlichen Verfahren konnte das Monomer zurückgeführt werden. Der Katalysator kann regeneriert und mehrmals verwendet werden.

III.: Die katalytische Aktivität des erfundungsgemäß hergestellten Katalysators UDCaT-1(i) wurde durch Verwendung in dem Verfahren eines Friedel-Crafts-Rührverfahrens, das in den folgenden Beispielen erläutert wird, geprüft:

Beispiel 13

Acylierung von Benzol mit 4-Chlorbenzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

i. Acylierung von Benzol mit 4-Chlorbenzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Bei dem derzeitigen industriellen Verfahren wird Aluminiumchlorid eingesetzt. Die Reaktion hat den Nachteil, daß sie homogen ist und daher das Problem der Rückgewinnung des Katalysators besteht. Außerdem ist die Menge des verwendeten Katalysators äquimolar zur Menge des Reaktanten, die sehr hoch ist. Eine 90%ige Umwandlung von 4-Chlorbenzoylchlorid zu 4-Chlorbenzophenon findet bei 65–70°C in 4 h statt. Die angegebene Reaktionsausbeute beträgt 70%.

ii. Tanabe K., Yamaguchi et al., haben die Reaktion unter Verwendung von heterogenem Katalysator wie sulfatiertem Zirconiumdioxid beschrieben, um die Schwierigkeit der Beseitigung des bei dieser Reaktion eingesetzten Katalysators zu umgehen.

Obwohl der Katalysator nach der Reaktion abgetrennt werden konnte, war seine Regenerierung zur Wiederverwendung in diesem Fall schwierig.

45 Katalysatoren und Chemikalien

Aluminiumchlorid und Benzol wurden von der Firma S.D. Fine Chem Ltd. bezogen. 4-Chlorbenzoylchlorid wurde von der Firma Merck Ltd. erhalten. Sämtliche Chemikalien waren analysieren und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

50 Herstellung von UDCaT-1:

5 g Dodecylamin wurden in 41,8 g Ethanol und 29,6 g destilliertem Wasser aufgelöst. 20,8 g Tetraethylorthosilicat wurden unter kräftigem Röhren zugesetzt. Die Zugabe von Ethanol verbesserte die Löslichkeit des Templat. Das Reaktionsgemisch wurde zur Alterung 18 h bei 30°C gehalten. Die klare Flüssigkeit über dem weiß gefärbten Niederschlag wurde abdekantiert, und das ausgefällte HMS wurde auf einer Glasplatte getrocknet. Das Templat wurde entfernt, indem entweder das resultierende Material 3 h bei 550°C an Luft calciniert wurde oder indem das getrocknete HMS-Material zweimal in 150 ml Ethanol 1 h unter Rückfluß erhitzt und bei 80°C in einem Ofen 2 h getrocknet wurde.

2,5 g Zirconiumoxychlorid, aufgelöst in 10 ml destilliertem Wasser, wurden tropfenweise unter kräftigem Mischen zu 5 g des calcinierten IIMS gegeben. Während dieses Verfahrens der Zugabe der wäßrigen Lösung von Zirconiumoxychlorid zu calciniertem HMS wurden spezielle Vorsichtsmaßnahmen ergriffen. Nach sehr wenig Zugabe der Lösung wurde der Feststoff teilweise über einem siedenden Wasserbad getrocknet. Nach beendeter Zugabe wurde der Feststoff schließlich bei 120°C 1 h in einem Ofen getrocknet. Das getrocknete Material wurde in einen Reaktor gegeben, und Ammoniakgas wurde 3 h hindurchgeleitet. Die ammonisierte Probe wurde zur Entfernung der Chloridionen mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120°C 2 h in einem Ofen getrocknet. Die Sulfatierung erfolgte durch Hindurchleiten von 1 N Schwefelsäure (15 ml/g) durch das Filterpapier, das das getrocknete, ammonisierte, feste Material enthielt. Anschließend wurde es bei 120°C 1 h in einem Ofen getrocknet und bei 550°C 3 h calciniert, um den aktiven Katalysator UDCaT-1 zu ergeben.

DE 198 57 314 A 1

Versuchsanordnung

Der Reaktor bestand aus einem flachen Glasgefäß von 5 cm Innendurchmesser, 10 cm Höhe und 150 ml Fassungsvermögen, ausgestattet mit Baffles bzw. Prallflächen und einem Sechsblatt- bzw. Sechsschaufel-Impeller. Die Anordnung wurde bei 65–70°C in einem Ölbad gehalten. Das Reaktionsgemisch konnte mit Hilfe eines regelbaren Motors mit der gewünschten Geschwindigkeit gerührt werden.

Reaktionsverfahren

4-Chlorbenzoylchlorid (0,02 mol) und Benzol (0,2 mol) wurden in den Reaktor gegeben. Dem Reaktionsgemisch wurde der Katalysator (0,02 mol) zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde bei Rückflußtemperatur erhitzt. Sodann wurde eine Anfangsprobe gezogen und das Rühren gestartet. Die Reaktion wurde überwacht, indem in regelmäßigen Zeitabständen Proben gezogen wurden.

Die Proben wurden auf HPLC (Modell: Toscho, UV-8010) unter Verwendung einer Säule mit C₁₈ auf Kieselgel als Träger analysiert. Zur Analyse der Proben wurde eine mobile Phase Methanol: Wasser (60 : 40) eingesetzt. Die quantitative Analyse erfolgte durch Vergleich mit synthetischen Standardgemischen.

Nach 5 h wurde das Benzol durch Destillieren entfernt, und das Reaktionsgemisch wurde zur Neutralisation des Gemisches in Wasser gegossen, das verdünnte Salzsäure enthielt.

Ergebnisse

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Umwandlung und Ausbeute sind in Tabelle 6 angegeben.

Beispiele 14–22

Acylierung von Benzol mit 4-Chlorbenzoylchlorid unter Verwendung von anderen Katalysatoren als Aluminiumchlorid.

Katalysatoren und Chemikalien

Amberlyst-15 und Amberlite IR 120 wurden von der Firma Röhm und Haas bezogen. K-10 war ein von der Firma Fluka erhaltener Montmorillonit-Ton, und Filtrol-24-Ton wurde von der Firma Engelhart erhalten. Indion 130 wurde von der Firma Ion Exchange (India) Ltd. erhalten. Dodecawolframphosphorsäure und Benzol wurden von M/S. S. D. Fine chemicals Ltd. erhalten. Sulfatiertes Zirconiumdioxid wurde in unserem Labor hergestellt, UDCaT-1 wie in Beispiel 12 beschrieben (siehe auch die mitanhängige indische Patentanmeldung mit dem Titel "A process for preparation of a highly acidic mesoporous solid catalyst"). 4-Chlorbenzoylchlorid wurde von der Firma Merck Ltd. erhalten. Die für die Reaktion verwendeten Katalysatoren wurden vor der Verwendung bei 100°C 6 h unter Vakuum getrocknet.

Sämtliche Chemikalien waren analyserein und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Versuchsanordnung

Der Reaktor bestand aus einem flachen Glasgefäß von 5 cm Innendurchmesser, 10 cm Höhe und 150 ml Fassungsvermögen, ausgestattet mit Baffles bzw. Prallflächen und einem Sechsblatt-Impeller. Die Anordnung wurde in einem Ölbad bei 65–70°C gehalten. Das Reaktionsgemisch konnte mit Hilfe eines regelbaren Motors bei der erforderlichen Geschwindigkeit gerührt werden.

Reaktionsverfahren

4-Chlorbenzoylchlorid (0,02 mol) und Benzol (0,2 mol) wurden in den Reaktor eingefüllt. Ein Katalysator (10% Gew./Gew.), wie in Tabelle 6 angegeben, wurde dem Reaktionsgemisch zugesetzt, und der Reaktor wurde auf 70°C erhitzt und bei 70 ± 1°C gehalten. Sodann wurde eine Anfangsprobe abgenommen und das Rühren gestartet. Die Reaktion wurde überwacht, indem in regelmäßigen Zeitabständen Proben gezogen wurden.

Die Proben wurden mittels HPLC (Modell: Toscho, UV-8010) unter Verwendung einer Säule mit C₁₈ auf Kieselgel als Träger analysiert. Zur Analyse der Proben wurde eine mobile Phase, Methanol: Wasser (60 : 40), eingesetzt. Die quantitative Analyse erfolgte durch Vergleich mit synthetischen Standardgemischen.

Nach 4 h, als die Reaktion beendet war, wurde das Produkt durch Abdestillieren der überschüssigen Benzolmenge isoliert.

Ergebnisse

Die Umwandlung von 4-Chlorbenzoylchlorid und die Reaktionsausbeuten für jedes der Beispiele, bei denen verschiedene Katalysatoren eingesetzt wurden, sind in Tabelle 6 angegeben.

DE 198 57 314 A 1

Tabelle 6

Acylierung von Benzol mit 4-Chlorbenzoylchlorid Aktivität der verschiedenen Katalysatoren

Beispiel Nr.	Katalysator	% Umwandlung	% Ausbeute
	<i>homogener Katalysator</i>		
13	Aluminiumchlorid	90	70
14	HPA (Dodecawolf-ramphosphorsäure)	0	0
	<i>heterogener Katalysator</i>		
15	K-10	0	0
16	HPA/K-10	0	0
17	Filtrol	0	0
18	Indion 130	0	0
19	Amberlyst-15	0	0
20	Amberlite IR 120	0	0
21	sulfatiertes Zirconiumdioxid	60	54
22	UDCaT-1	82	75

Es ist ersichtlich, daß keiner dieser Katalysatoren der Beispiele 14-21 bei dieser Reaktion aktiv waren. Der Katalysator von Beispiel 9 ergab Ausbeuten, die nicht besser waren als die mit AlCl_3 , während Beispiel 22 unter Verwendung von UDCaT-1 eine Ausbeute ergab, die höher war als diejenige mit AlCl_3 , wenngleich die Umwandlung schlecht war. Dies beweist weniger Verlust.

Es ist zu sehen, daß die Acylierungsreaktion mit dem UDCaT-1-Katalysator sehr effizient durchgeführt wird. Das Produkt wurde anhand von IR-Spektrum, $^1\text{H-NMR}$, Schmelzpunkt identifiziert, und die Reinheit wurde auch durch die HPLC-Methode überprüft.

Die Wiederholungsversuche wurden durchgeführt, indem der ursprüngliche Inhalt des Reaktors dekantiert wurde und später frische Reaktanten in den Reaktor gegeben wurden. Es wurde sorgfältig gearbeitet, so daß kein Verlust an Katalysatoren auftrat, während die wiederholten Experimente unter Verwendung derselben gebrauchten Katalysatoren durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse dieser Wiederholungsexperimente sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Acylierung von Benzol mit 4-Chlorbenzoylchlorid Wiederholte Verwendung des Katalysators UDCaT-1

Versuche	% Umwandlung	% Ausbeute
1	82	75
2	81	75
3	82	75

Beispiele 23-28

Alkylierung von p-Cresol mit Methyl-tert.-butylether (MTBE)

Abgesehen davon, daß MTBE ein Oxygenierungsmitel für Treibstoff ist, ist sein Einsatz als ausgezeichnetes Alkylierungsmittel sehr bekannt, wobei nur Methanol ein Nebenprodukt der Reaktion ist. Unter den gut bekannten industriellen

DE 198 57 314 A 1

Antioxidantien sind die butylierten Hydroxytoluole (BHT), und sie sind die grundlegenden Rohmaterialien zur Herstellung öllöslicher Phenol-Formaldehydharze, die konventionell durch Alkylierung von p-Cresol mit Isobutylein hergestellt werden. BHT sind die übliche Quelle für Isobutylein, die C₄-Fraktion der Raffinerien. Beim Kracken ergibt MTBE hochreines Isobutylein. Außerdem bildet MTBE eine homogene Phase mit p-Cresol, und somit wird die Überwachung der Reaktion leichter. Die Alkylierung von p-Cresol mit MTBE wurde mit UDCaT-1 erforscht, und es wurde gefunden, daß sich eine gute Aktivität ergibt.

5

Katalysatoren:

Filtrol-24, K-10, Indion-130 und HPA/K-10 wurden eingesetzt. Filtron-24 wurde von der Firma Engelhart bezogen. K-10 wurde von der Firma Fluka bezogen. Das eingesetzte Indion-130 war ein Produkt der Firma Ion Exchange (I) Ltd.

10

Chemikalien:

p-Cresol wurde von S. D. Fine Chem.(I) Ltd. erhalten. MTBE wurde von der Firma Texas Petrochemicals, USA, erhalten. Die anderen eingesetzten Chemikalien wurden von namhaften Firmen bezogen.

15

Reaktionsverfahren:

Sämtliche Experimente wurden in einem Parr-Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 100 ml, ausgestattet mit einem geneigten Vierblatt- bzw. Vierschaufel-Turbinemischer, durchgeführt. Die Temperatur wurde bei + 0,5°C der gewünschten Temperatur gehalten. Die Apparatur war auch mit einem Geschwindigkeitsregler ausgestattet, der die Geschwindigkeit bei + 5 U/min der gewünschten Geschwindigkeit halten konnte.

15

Eine zuvor festgelegte Menge der Reaktanten und Katalysatoren wurde in dem Autoklaven vorgelegt, und die Temperatur wurde auf den gewünschten Wert erhöht. Nach dem Erreichen der Temperatur wurde die erste Probe gezogen, die die Nullzeitprobe darstellte. Weitere Proben wurden in regelmäßigen Zeitabständen gezogen.

20

Ein typisches Standardexperiment enthielt, bezogen auf das Reaktionsgemisch, 0,22 mol (19,61 g) MTBE, 0,22 mol (24,31 g) p-Cresol und 3,5% Gew./Gew. Katalysator. Die Temperatur wurde bei 100°C gehalten, und die Rührgeschwindigkeit betrug 700 U/min.

25

Analyse:

Die Proben wurden auf einem Gaschromatographen (Perkin Elmer Modell 8500), ausgestattet mit einem Flammenionisationsdetektor, analysiert. Eine Säule von 2 m × 0,003 m wurde eingesetzt. Die stationäre Phase war 10% OV-17 auf Chromosorb WHP als Träger. Die GC-Bedingungen lauteten wie folgt:

30

Trägergas: Stickstoff

35

Trägerfluß: 20 ml/min

Inject.temperatur: 300°C

Detekt.temperatur: 300°C

Ofenbedingungen:

Ofentemp. 1	Anstieg 1	Ofentemp. 2	Anstieg 2	Ofentemp. 3
40/2,5 min	30	150/1,5 min	30	270/2 min

35

Die quantitative Analyse erfolgte durch Vergleich mit synthetischen Standardgemischen.

40

Ergebnisse:

Tabelle 8 gibt die Umwandlung von p-Cresol in % und die Selektivität gegenüber BHT mit unterschiedlichen Typen von Katalysatoren an. Wie aus Tabelle 8 ersichtlich, ergibt UDCaT-1 eine bessere Umwandlung von p-Cresol und bildet selektiv 2-tert.-Butyl-p-cresol.

45

Tabelle 8

Aktivität verschiedener Katalysatoren bei der Alkylierung von p-Cresol mit MTBE

Katalysator	% Umwandlung	% Selektivität
23. Filtrol-24	19	96
24. sulf. Zirconiumoxid	15	91
25. K-10	12	96
26. HPA/K-10	30	96
27. Indion-130		
28. UDCaT-1	32	96

50

55

60

Beispiele 29-34

65

Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzol/Toluol mit Benzylchlorid

In diesen Beispielen wurde die Friedel-Crafts-Alkylierung von Benzylchlorid mit Benzol und Toluol mit klassischem

DE 198 57 314 A 1

AlCl₃ verschiedenen Bis-Übergangsmetallen und UDCaT-1 als Katalysator durchgeführt. Trägergebundene Tone sind die neuen Friedel-Crafts-Alkylierungskatalysatoren, von denen berichtet wird, daß sie eine außergewöhnlich hohe Aktivität für die Umsetzung von Benzylchlorid mit Benzol zu Diphenylmethan besitzen. Diphenylmethan und Diphenyltoluol sind nützliche Arzneimittel- und Pestizid-Zwischenstufen. Bei der Reaktion, bei der das herkömmliche AlCl₃ als Katalysator eingesetzt wird, treten mehrere Umweltverschmutzungsprobleme auf, und die Reaktion ist sehr heftig und gefährlich.

Chemikalien:

Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid wurden von S. D. Fine Chem. Ltd. bezogen. K-10 wurde von der Firma Fluka bezogen. Benzol, Benzylchlorid und Toluol waren Produkte der Firma S.D. Fine Chem. Ltd.

10 Katalysatoren:

Ein Bis-Übergangsmetallhalogenid, das aus Eisen(III)-chlorid und Aluminiumchlorid besteht, und IIPA auf K-10 als Träger wurden gemäß unserer indischen Patentanmeldung hergestellt. Aluminiumchlorid und Eisen(III)-chlorid, trägergebunden in den Verhältnissen 0 : 1, 1 : 3, 3 : 1, 1 : 0, wurden ebenfalls durch das beschriebene Verfahren hergestellt. UDCaT-1 wurde hergestellt, wie in Beispiel 13 beschrieben.

15 Experimentelles:

Der Reaktor bestand aus einem flachen Glasgefäß von 5 cm Innendurchmesser und 10 cm Höhe, ausgestattet mit Baffles bzw. Prallflächen und einem Sechsblatt-Impeller, der auf einer Höhe von 0,5 cm über dem Boden angeordnet war. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur wurde die Anordnung in einem Wasserbad gehalten. Das Reaktionsgemisch konnte mit Hilfe eines regelbaren Motors mit der erforderlichen Geschwindigkeit gerührt werden.

20 Reaktionsverfahren:

Sämtliche Experimente wurden durchgeführt, indem 39,50 mmol Benzylchlorid und je 197 mmol Benzol und Toluol in das Reaktionsgefäß eingefüllt wurden. Die Katalysatorbeladung war 0,55 g. Die Reaktion wurde bei 45°C durchgeführt. Unter solchen Bedingungen wurde eine 100%ige Umwandlung in 40 min festgestellt. Die Reaktionsprodukte werden durch Destillation gewonnen. Die Produkte waren Diphenylmethan und Benzyltoluol. Die Reaktion war hochselektiv, und es wurden keine Nebenprodukte gebildet.

25 Analyse:

Die Proben wurden auf einem Chemito-Gaschromatographen unter Verwendung eines Ionisationsdetektors und eines spektrophysikalischen Integrators analysiert. Zur Analyse wurde eine S.S.-Säule, 94 × 3 mm, gepackt mit OV-17 auf Chromosorb, verwendet. Die Säulenbedingungen wurden wie folgt gehalten. Die quantitative Analyse erfolgte durch Kalibrierung mit synthetischen Gemischen.

30 Ergebnisse:

Die Umwandlung und Selektivität sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9

35 Vergleichsaktivitäten der trägergebundenen Katalysatoren

40	Katalysator	Zeit (min)	% Umwandlung	Produktselektivität (Benzylbenzol : Benzyltoluol)
45	29. K-10	45	6	1:4
30.	HPA/K-10	40	60	1:5
31.	FeCl ₃ /K-10	45	100	1:5, 3
32.	ZnCl ₃ /K-10	40	45	1:4, 3
33.	FeCl ₃ /AlCl ₃ /K-10	12	99	1:4, 4
34.	UDCaT-1	45	98	1:5

50 Die Ergebnisse zeigen, daß unter diesen Katalysatoren UDCaT-1 der einzige umweltfreundliche Katalysator ist, der eine Umwandlung und Selektivität ergibt, die anderen nicht umweltfreundlichen Katalysatoren entspricht.

Beispiele 35–39

DAMPFPHASENALKYLIERUNG VON ANILIN MIT tert.-BUTANOL IN GEGENWART VON UDCaT-1

55 Anilin wird als Baustein zur Herstellung von mehreren, für die chemische Industrie nützlichen Produkten verwendet. Anilin und seine alkylierten Produkte sind in der feinchemischen Industrie äußerst nützlich, insbesondere zur Herstellung von Pharmazeutika, Arzneimitteln, Pestiziden, Kunststoffen, Hilfsstoffen und Farbstoffen. Üblicherweise werden die Friedel-Crafts-Alkylierungsreaktionen mit homogenen sauren Katalysatoren, die in stöchiometrischen Mengen oder im Überschuß angewandt werden, durchgeführt. Die mit den Abtrennverfahren und den derzeitigen strengen Umweltauflagen für die Entsorgung von verbrauchten, homogenen Katalysatoren einhergehenden Wirtschaftlichkeitsverhältnisse machen es schwierig, sie überhaupt noch einzusetzen. Heterogene Säurekatalysatoren wurden bereits bei der Synthese von aromatischen tert.-Butylaminen eingesetzt. Sie werden üblicherweise hergestellt, indem Anilin über den Säu-

DE 198 57 314 A 1

rekatalysatoren mit reinem Isobutylen oder einer C₄-Fraktion aus Naphtha-Krackprodukten, die Isobutylen enthält, unter Drücken im Bereich von 300–950 psig umgesetzt wird. (Burgoyne W.F. und Dixon D.D., Applied Catalysis, 63, (1990), 117.; Burgoyne W.F. und Dixon D.D., Eur. Pat. 336, 134, (Okt. 1989), C.A. 113 (1990): 171653w.; Frederick Harold H., Eur. Pat., 69, 065, (Jan. 1983), C.A., 99 (1983): 38176u.; Lobanova N.S. und Popov M.A., Zh. Prinkl. Khim. (Leningrad), 43(4), (1970), 938. (Russ) C.A., 73(1970): 25032 g). Die Reaktionen wurden entweder durch gemeinsames Einleiten des Arylamins und Alkens über dem festen Katalysator in einem Festbettreaktor oder durch Umsetzen der Reaktanten und des Katalysators in einem gerührten Autoklaven durchgeführt.

In Gegenwart eines Säurekatalysators krackt tert.-Butanol zu Isobutylen und Wasser. Das so hergestellte Isobutylen reagiert in situ mit Anilin und ergibt verschiedene monoalkylierte Produkte wie n-tert.-Butylanilin, 2-tert.-Butylanilin, 4-tert.-Butylanilin und dialkylierte Produkte. Wir haben nun gefunden, daß die Verwendung dieses neuen mesoporösen Zeolith-artigen (UDCaT-1) Katalysators für die Friedel-Crafts-Alkylierung von Anilin mit tert.-Butanol selektiv 4-tert.-Butylanilin ergibt.

Katalysatoren:

SO₄²⁻·ZrO₂ wurde durch das von Hino und Arata (Hino, M.; Arata, K.J. Chem. Soc. Chem. Commun., 24, (1980), 851–852) angegebene Verfahren hergestellt. HMS und UDCaT-1 wurden hergestellt, wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Chemikalien:

Sämtliche Chemikalien wurden von namhaften Firmen bezogen. Tetraethylorthosilicat (TEOS) (Fluka) wurde als neutrale Siliciumoxid-Quelle herangezogen und Dodecylamin (Spectrochem. Ltd.) als neutrales oberflächenaktives Amin für die Template. Zirconiumoxychlorid, Ammoniak-Lösung (analyse-rein), Ammoniumsulfat (analyse-rein), Anilin (analyse-rein) und tert.-Butanol (analyse-rein) wurden von der Firma M/s, Loba Chemie, bzw. S. D. Fine Chemicals Ltd., bezogen. Ethanol wurde durch Destillation und Behandlung mit Calciumoxid gereinigt.

Reaktionsverfahren

Die tert.-Butylierung von Anilin wurde in einem Dampfphasen-Festbettkatalysatorreaktor bei Atmosphärendruck durchgeführt. 1,0 g Katalysatorprobe wurde in einen nach unten gerichteten Strömungsrohrreaktor aus Glas (40 cm × 1,5 cm) gegeben, und der Katalysatorabschnitt wurde zwischen zwei Glaswolle-Abschnitten gepackt. Die Reaktanten, die in einem geeigneten Verhältnis gemischt waren, wurden unter Verwendung einer kalibrierten Motor-betriebenen Spritzenpumpe von oben zugeführt. Glasperlen, die auf das Katalysatorbett gepackt wurden, wurden als Vorheizzone eingesetzt. Stickstoff wurde als Trägergas verwendet, und die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Rotameter in einem Bereich von 15 ml/min und 30 ml/min kontrolliert. Sie wurde bei jedem Versuch sorgfältig mit einem Seifenfilmmeter kalibriert. Die Beispiele 35–39 wurden unter Verwendung verschiedener Katalysatoren bei den Zufuhrgeschwindigkeiten und in einem Temperaturbereich, wie nachstehend in Tabelle 10 angegeben, durchgeführt. Die flüssigen Produkte wurden durch Zirkulation von kaltem Wasser durch den Kühler erhalten. Anilin wurde durch Destillation abgetrennt, und das Produkt 4-tert.-Butylanilin wurde erhalten.

In Beispiel 39 ergab ein dreistündiger Versuch ein Gemisch von 10 g Anilin und 4-tert.-Butylanilin. Es ergab bei der Destillation 2,5 g tert.-Butylanilin.

Analyse des Reaktionsgemisches

Die Produkte wurden mit einem Gaschromatographen (Modell Chemito 8510) unter Verwendung einer Edelstahlsäule von 4 m × 3 mm Innendurchmesser, gepackt entweder mit 5% SE-30 oder OV-17 auf Chromosorb WHP, angeschlossen an einen Flammenionisationsdetektor, analysiert. Synthetische Gemische von Reaktanten und Produkten wurde zur Kalibrierung der GC-Ergebnisse zur quantitativen Bestimmung eingesetzt. Ein typisches massenspektroskopisches Fragmentierungsmuster eines alkylierten Produktes beweist, daß das erhaltene Produkt das monoalkylierte Produkt ist. Das ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) zeigt, daß das gebildete Produkt 4-tert.-Butylanilin ist.

Das massenspektroskopische Fragmentierungsmuster des Anilin-Alkylierungsreaktionsgemisches bestätigt die Monoalkylierung. Das abgetrennte Produkt wurde sodann noch mittels ¹H-NMR auf seine Monoalkylierung analysiert. ¹H-NMR (500 MHz) unter Verwendung von CDCl₃, δ 7,25 (d, J = 8,514 Hz, 2 H), δ 6,7 (d, J = 8,483, 2 H), δ 3,78 (s, 2 H), δ 1,35 (s, 9 H). Das Spektrum zeigt, daß das gebildete Produkt 4-tert.-Butylanilin ist. Somit fehlte die N-Alkylierung vollständig, wenn UDCaT-1 verwendet wurde, wohingegen sie im Falle von DTP/K-10 als Katalysator zu einem Hauptprodukt führte, wie anderweitig berichtet (Doshi N.S., Doktorarbeit, University of Mumbai, 1998). Die Reaktionsergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Ergebnisse:

Tabelle 10 gibt in % die Umwandlung von Anilin und Selektivität gegenüber 4-tert.-Butylanilin mit verschiedenen Typen von Katalysatoren an. Gemäß Tabelle 10 ergibt UDCaT-1 eine bessere Umwandlung von Anilin und eine bessere Selektivität gegenüber der Bildung von 4-tert.-Butylanilin.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

65

60

DE 198 57 314 A 1

Tabelle 10

Alkylierung von Anilin mit tert.-Butanol

Beispiel Nr.	Katalysator	Umwandlung (%)	Selektivität (%)
35.	HMS	<1	-
36.	ZrO ₂	<1	-
37	SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂	5	98
38.	UDCaT-1 ^a	20	99
39.	UDCaT-1 ^b	30	99

Reaktionsbedingungen:

Anilin und tert.-Butanol wurden in einem Molverhältnis von 1 : 4 eingesetzt, Katalysatorbeladung: 1 g, Reaktionstemperatur = 250°C, Reaktanten-Zufuhrgeschwindigkeit = 6,5 ml/h.

- a. Stickstoffströmungsgeschwindigkeit = 30 ml/min.
- b. Stickstoffströmungsgeschwindigkeit = 15 ml/min
- c. 4-tert.-Butylanilin

Die Beispiele 38 und 39 zeigen eine hohe Umwandlung und hohe Selektivität.

Bei kontinuierlichen Verfahren können die Isobutylendämpfe wieder zurückgeleitet werden, und die Ausbeuten sollten hoch sein.

Patentansprüche

1. Stark saurer, mesoporöser, synergistischer, fester Katalysator, der folgendes enthält: eine synergistische Kombination von sulfatiertem Metalloxid und mesoporösen Zeolith-Typen, die folgendes enthält:

Si 50–60 Gew.-%, Zr 40–50 Gew.-%, S 5–10 Gew.-%;

mit

einer Oberfläche im Bereich von 200–500 m²/g;
einem Porenvolumen im Bereich von 0,1–0,3 m³/g;
einem Poredurchmesser im Bereich von 25–35 Å; und
einem XRD-Peak bei 20 von 0 3.

2. Stark saurer, mesoporöser, synergistischer, fester Katalysator nach Anspruch 1, wobei das sulfatierte Metalloxid sulfatierte, wasserlösliche Salze von Metallen, ausgewählt aus der Gruppe von Zirconium, Titan, Eisen, Aluminium, Zinn, Silicium, Wismut, enthält.

3. Stark saurer, mesoporöser, synergistischer, fester Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das mesoporöse Molekularsieb (HMS) aus Siliciumalkoxid mit einem primären Amin als Templat erhalten wird und das primäre Amin 8 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist.

4. Stark saurer, mesoporöser, synergistischer, fester Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das sulfatierte Metalloxid Zirconiumoxychlorid enthält.

5. Verfahren zur Herstellung des stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das folgendes umfasst:

(i) Ablagern von wasserlöslichen Salzen von Metallen in einer Menge von 0,1–5,0 Gewichtsteilen in einem mesoporösen Molekularsieb (HMS) mit hexagonaler, mesoporöser Struktur mit einer Porengröße von >13 Å in einer Menge von 1–10 Gewichtsteilen.

(ii) Überleiten von Ammoniakgas über das HMS, auf dem das Metallsalz abgelagert ist, und dadurch Umwandeln der Metallsalzablagerungen in dem IIMS zu Metallhydroxid-Ablagerungen in dem IIMS und anschließendes Waschen und Trocknen vorzugsweise bei 100–150°C;

(iii) Sulfatisieren der Metallhydroxid-Ablagerungen in dem HMS mit Sulfatisierungsmitteln; und

(iv) Kalzinieren des sulfatisierten HMS, auf dem das Metall abgelagert ist, zwischen 400–750°C, vorzugsweise 500–700°C, um dadurch den genannten Katalysator zu erhalten.

6. Verfahren zur Herstellung des stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators nach Anspruch 5, wobei die Sulfatisierungsmittel Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Schwefeldioxid, Schwefeltrioxid und Schwefelwasserstoff umfassen.

7. Verfahren zur Herstellung des stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators nach Anspruch 5, wobei das getrocknete metallsalzhaltige HMS in einem senkrechten Dampfphasenreaktor bereitgestellt und Ammoniakgas 1–3 h, das bei 80–150°C 1–3 h getrocknet wurde, hindurchgeleitet wird, um das HMS, auf dem das Metallhydroxid

DE 198 57 314 A 1

abgelagert ist, zu erhalten.

8. Verfahren zur Herstellung des stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Sulfatierung des HMS, auf dem das Metallhydroxid abgelagert ist, durch Behandeln mit den Sulfatisierungsmitteln entweder in Lösung oder in der Gasphase durchgeführt wird. 5

9. Verfahren zur Herstellung des stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei das HMS erhalten wird nach Auflösen eines primären Amins (C_8 - C_{16}) als Templat in wäßrigem Alkohol (C_1 - C_3)-Gemisch (1 : 1-1 : 5); Zugeben eines Siliciumalkoxids unter kräftigem Rühren; Altern lassen des Reaktionsgemisches 5-30 h bei einer Temperatur bis zu 100°C; Abtrennen des Niederschlags und Trocknen; und Calcinieren bei einer Temperatur zwischen 400°C und 800°C, vorzugsweise zwischen 500°C und 700°C, um dadurch das HMS zu erhalten. 10

10. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren aus α -Olefinen unter Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das folgendes umfaßt:

Zusammenbringen von α -Olefin-Ausgangsmaterial, $RCH=CH_2$, worin R für einen Alkylrest mit 6-12 Kohlenstoffatomen steht, mit einem sulfatierten Metallocid-Molekularsieb-Katalysator, wie hier zuvor beschrieben;

Zugeben von 1 bis 10 Gew.-% α -Olefin unter Rühren; 15

Erhöhen der Temperatur auf 120 bis 220°C, wie für den (die) Kohlenwasserstoff(e) im Ausgangsmaterial angemessen, und Halten der Reaktion bei dieser Temperatur unter Rühren für einen Zeitraum zwischen 2 bis 10 h unter Druck;

Abkühlen des Autoklaven auf Raumtemperatur und Abtrennen des festen Katalysators von den flüssigen Reaktionsprodukten und anschließendes Trennen des nicht umgesetzten Monomeren und des Oligomeren. 20

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das nicht umgesetzte Monomer und das Oligomer durch Vakuumdestillation getrennt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 11, wobei das α -Olefin-Ausgangsmaterial und das sulfatierte Metallocid-Molekularsieb in einem Autoklaven zusammengebracht werden. 25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Oligomerisationsreaktion in Richtung eines Dimer-Stadiums gesteuert wird.

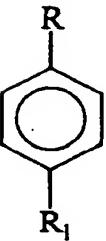
14. Verfahren für Friedel-Crafts-Reaktionen unter Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das folgendes umfaßt:

(i) Zusammenbringen von aromatischen Verbindungen mit Acylierungs-/Alkylierungsmittel in Gegenwart des stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators, wie hier zuvor beschrieben; 30

(ii) Halten der Reaktion unter Rühren bei der Reaktionstemperatur von 50-100°C für 30 min. bis 6 h; und

(iv) Gewinnen des Reaktionsproduktes durch herkömmliche Methoden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die aromatische Verbindung, die eingesetzt wird, die folgende Formel besitzt:



1. $R = H$, $R_1 = H$; 45

2. $R = CH_3$, $R_1 = OH$;

3. $R = CH_3$, $R_1 = H$.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei das Acylierungsmittel, das verwendet wird, 4-Chlorbenzoylchlorid ist. 50

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei das Alkylierungsmittel, das verwendet wird, ausgewählt ist aus Methyl-tert.-butylether (MTBE) und Benzylchlorid.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei der Katalysator in einer Menge von 1,5% bis 15% Gew./Gew. des Reaktionsgemisches eingesetzt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 18, wobei der Katalysator zur Durchführung der nächsten Charge derselben Reaktion wiederverwendet wird. 55

20. Verwendung des synergistischen, heterogenen, festen Katalysators mit hoher Oberfläche, hoher Acidität und Mesoporosität nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bei katalytischen organischen Reaktionen mit hoher Selektivität/Spezifität wie Oligomerisation von α -Olefinen und Friedel-Crafts-Reaktionen.

21. Verfahren für die Dampfphasen-Alkylierungsreaktion zur selektiven Bildung von monoalkylierten, in para-Stellung alkylierten Arylamin-Produkten unter Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das folgendes umfaßt: 60

(i) Zusammenbringen von Arylaminen mit Alkylierungsmittel, beide in der Dampfphase, in Gegenwart des stark sauren, mesoporösen, festen Katalysators, wie hier zuvor beschrieben;

(ii) Halten der Reaktionstemperatur zwischen 150-400°C in dem nach unten gerichteten Strömungsrohrreaktor;

(iii) Gewinnen des Reaktionsproduktes durch herkömmliche Methoden.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das Arylamin ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Anilin, alkalierte

DE 198 57 314 A 1

Aniline, halogenierte Aniline, hydroxylierte Aniline.

23. Verfahren nach Anspruch 21 und 22, wobei das Alkylierungsmittel ausgewählt ist aus einer Gruppe, umfassend Alkanole mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen, cyclische Alkohole wie Cyclohexanol und Olefine wie Ethylen, Propylenen, Butylenen, Isoamylene, Cyclohexen, und andere α -Olefine.

5 24. Verfahren nach den Ansprüchen 21 bis 23, wobei das Arylamin Anilin und das Alkylierungsmittel tert.-Butanol ist.

25. Verfahren nach den Ansprüchen 21 bis 24, wobei das Verhältnis des Arylamins zum Alkylierungsmittel zwischen 4 : 1 und 1 : 10 liegt.

10 26. Heterogener, synergistischer, fester Katalysator mit hoher Oberfläche, hoher Acidität und Mesoporosität und seine Verwendung im wesentlichen wie hier unter Bezugnahme auf die beigefügten Beispiele beschrieben und erläutert.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65